



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 31 267 C 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 01 B 33/155
F 16 L 59/00

②① Aktenzeichen: 196 31 267.1-41
②② Anmeldetag: 2. 8. 96
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 4. 98

DE 196 31 267 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦④ **Vertreter:**
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden

⑦② **Erfinder:**
Schwertfeger, Fritz, Dr., 60529 Frankfurt, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**
DE 43 42 548 A1
DE-OS 19 40 093

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten, dauerhaft hydrophoben Aerogelen, bei dem man
a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO₂-Gel erhält,
b) das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
d) das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist.

DE 196 31 267 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationmaterial wie z. B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d. h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d. h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Darüber hinaus kann man Aerogele grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S. Kistler, Nature 1931, 127, 741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien Aerogele hergestellt worden. Dabei konnten z. B. SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, ZrO_2 -, SnO_2 -, Li_2O -, CeO_2 - und V_2O_5 -Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H. D. Gesser, P.C. Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 765ff).

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien, wie z. B. aus Melaminformaldehyd, bekannt (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221).

Anorganische Aerogele können dabei auf zwei prinzipiell unterschiedlichen Wegen hergestellt werden.

Zum einen können SiO_2 -Aerogele beispielsweise durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z. B. aus der EP-A-0 396 076, der WO 92/03378 oder der WO 95/06617 bekannt.

Eine prinzipielle Alternative zu diesem mit sehr hohen Kosten und großen verfahrenstechnischen Risiken verbundenen Verfahren bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Gelen. Das SiO_2 -Gel wird dabei durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mittels Wasser erhalten. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende SiO_2 -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit lassen sich Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60% herstellen. Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in einer alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z. B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Eine nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO_2 -Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wässrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wässrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche z. B. mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist in der DE-A-43 42 548 offenbart.

In der älteren deutschen Patentanmeldung 195 02 453.2 wird darüber hinaus die Verwendung von chlorfreien Silylierungsmitteln bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben.

In der älteren deutschen Patentanmeldung 195 34 198.8 wird ferner eine Organofunktionalisierung mittels entsprechender Silylierungsmittel bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben.

Darüber hinaus wird in der älteren deutschen Patentanmeldung 195 41 279.6 die Herstellung von hydrophoben, unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben. Dabei wird in dem Herstellungsprozeß auf die teuren Silylierungsmittel, die dem späteren Aerogel eine dauerhafte Hydrophobizität verleihen, bewußt verzichtet und statt dessen mittels billigeren Alkoholen ein Aerogel mit sauerstoffgebundenen hydrophoben Oberflächengruppen dargestellt. Dadurch ist jedoch das beschriebene Aerogel nur kurzfristig hydrophob.

In den älteren deutschen Patentanmeldungen 195 41 715.1 und 1 95 41 992.8 wird ein verbessertes Verfahren beschrieben, bei dem aus einer wässrigen Wasserglaslösung mit Hilfe einer Säure ein Kieselsäuresol mit einem pH-Wert $\leq 4,0$ hergestellt wird, das anschließend in einem zweiten Schritt durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Die verwendete Säure bildet dabei mit den Kationen des Wasserglases ein schwerlösliches Salz, das in einem weiteren Verfahrensschritt abgetrennt wird. Das Aerogel wird durch eine anschließende organische Oberflächenmodifikation und unterkritische Trocknung erhalten.

Bei allen Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Aerogelen auf Basis von Wasserglas, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, wird das erforderliche SiO_2 -Gel in zwei Stufen hergestellt. In einem ersten Schritt wird ein saures Kieselsäuresol aus Wasserglas entweder mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Säure hergestellt. Dabei wird ein pH-Wert $\leq 4,0$ eingestellt, um zu gewährleisten, daß das Kieselsäuresol kurzzeitig stabil ist. In einem zweiten Schritt wird dann das Kieselsäuresol zur Bildung eines SiO_2 -Gels mit einer Base versetzt.

Diese zweistufigen Verfahren haben den Nachteil, daß sie zum einen kostenintensiv sind und zum anderen kompliziert zu steuern sind. Die Schwierigkeit der Steuerung beruht unter anderem darauf, daß das zunächst gebildete Kieselsäuresol nur kurzzeitig stabil ist und sich die Solstruktur ständig ändert.

In der DE-OS 19 40 093 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kieselxerogelen offenbart, bei dem das Xerogel durch Neutralisieren einer Wasserglaslösung mit einer Säure erhalten wird, d. h. die Säure wird immer zur Wasserglaslösung hinzugegeben.

Nachteilig bei diesem Verfahren sind die langen Zeit-

räume, in denen die Säurezugabe erfolgt, die im Bereich von Stunden liegen, sowie die Tatsache, daß das gebildete Kieselhydrogel ausfällt, wodurch sich eine inhomogene Aufschlammung bildet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich organisch modifizierte Aerogele einfach herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO_2 -Gel erhält,
- b) das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- d) das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wasserglaslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen herstellt und daß das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist, wobei sich das SiO_2 -Gel durch Bildung des Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.

Vorzugsweise ist der pH-Wert ≥ 4 und ≤ 6 . Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß sich das SiO_2 -Gel in Sekundenschnelle in einem Schritt durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele vorzugsweise dauerhaft hydrophob.

Als Wasserglaslösung wird in Schritt a) im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.-%ige (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 10 bis 25 Gew.-%ige Wasserglaslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 Gew.-%ige Wasserglaslösung.

Ferner kann die Wasserglaslösung bezogen auf SiO_2 bis zu 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als Säuren werden allgemein 1 bis 50 Gew.-%ige Säuren verwendet, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich zunächst einen Teil der Säure in die Wasserglaslösung zu geben, bis ein pH-Wert ≥ 8 erhalten wird und in einem weiteren Schritt den oben genannten pH-Wert des Sols einzustellen und/oder zunächst einen Teil der Wasserglaslösung in die Säure zu geben, bis der pH-Wert ≤ 4 ist und in einem weiteren Schritt den endgültigen pH-Wert einzustellen. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr breiten Bereich zu variieren.

Nach dem Mischen der beiden Lösungen sollte bevorzugt ein 5 bis 12 Gew.-%iges SiO_2 -Gel erhalten werden. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 Gew.-%iges SiO_2 -Gel.

Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglaslösung und der Säure zu gewährleisten, bevor sich das SiO_2 -Gel ausbildet, sollten beide Lösungen vorzugsweise unab-

hängig voneinander eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen. Wird eine Säure eingesetzt, die schwerlösliche Salze mit den Natrium- und/oder Kaliumionen des Wasserglases bildet, so sollte die Temperatur nicht so stark gesenkt werden, daß diese kristallin ausfallen. Dadurch könnten Defekte in der sich bildenden SiO_2 -Struktur auftreten.

Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z. B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z. B. Mischdüsen.

Gegebenenfalls kann in Schritt a) gleichzeitig ein Formgebungsschritt, z. B. durch Spray-forming, Extrusion oder Tropfenbildung, erfolgen.

Vor Schritt b) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 5 Stunden und besonders bevorzugt 1 Sekunde bis 2 Stunden.

Vor Schritt b) wird das Gel vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Wasser elektrolytfrei ist. Falls eine Alterung des Gels durchgeführt wird, kann das Waschen dabei vor und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei das Gel in diesem Fall vorzugsweise nach der Alterung gewaschen wird.

Zum Waschen können auch Mischungen aus Wasser und einem Lösungsmittel aus Schritt b) verwendet werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, das die Salze in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um die Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei die ebenfalls in Schritt a) als bevorzugt genannten Mineralsäuren.

In Schritt b) wäscht man das aus Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 3 Gew.-% und besonders bevorzugt ≤ 1 Gew.-% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol, Aceton oder THF ausgewaschen und dann dieses Lösungsmittel mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden. Als Kohlenwasserstoff wird vorzugsweise Pentan oder n-Heptan verwendet.

In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden vorzugsweise Silane der Formeln $\text{R}^1_{4-n}\text{SiCl}_n$ oder $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ mit $n = 1$ bis 3 eingesetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Besonders bevorzugt verwendet man Trimethylchlorsilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt

werden. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 70°C, durchgeführt, vorzugsweise in einem Lösungsmittel. Gegebenenfalls kann die Silylierung durch einen Katalysator, beispielsweise eine Säure oder Base, beschleunigt werden.

Vor Schritt d) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt b) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt d) wird das silylierte, und vorzugsweise gewaschene Gel unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Die nach der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung im Schritt c) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_4-nSi(OR^2)_n$, vorzugsweise ein Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation in Schritt a) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fachmann bekannten Techniken, wie z. B. Mahlen, zerkleinert werden.

Des weiteren können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol vor der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrages der Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z. B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z. B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z. B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z. B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z. B. Aluminium metallisiert sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele finden insbesondere Verwendung als Wärmeisulationsmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO_2 und einem $Na_2O : SiO_2$ Verhältnis von 1 : 3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 1 Stunde bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetonhaltige Gel mit Trime-

thylchlorsilan silyliert (5 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³, eine Wärmeleitfähigkeit von 12 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 550 m²/g und ist dauerhaft hydrophob.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
 - aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO_2 -Gel erhält,
 - das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
 - das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
 - das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wasserglaslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen herstellt und daß das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist, wobei sich das SiO_2 -Gel durch Bildung des Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserglaslösung eine 6 bis 25 Gew.-%ige Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet.
- Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und/oder Salzsäure verwendet.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturen der eingesetzten Wasserglaslösung und der eingesetzten Säure unabhängig voneinander im Bereich von 0 bis 30°C liegen.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor Schritt
 - bei 20 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11 für die Dauer von 1 Sekunde bis 12 Stunden altern läßt.
- Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor Schritt b) mit Wasser wäscht.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Lösungsmittel in Schritt b) aliphatische Alkohole, Ether, Ester, Ketone, aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel mindestens ein Silan der Formeln $R^1_4-nSiCl_n$ oder $R^1_4-nSi(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 3 einsetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächensilylierte Gel vor Schritt d) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) das silylierte Gel bei Temperaturen von -30 bis 200°C und Drücken von 0,001 bis 20 bar trocknet.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor der Oberflächenmodifizierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man der Wasserglaslösung, der Säure und/oder dem Sol Fasern zusetzt.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol IR-Trübungsmittel zusetzt.

14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Gel nach Schritt a) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt zerkleinert.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -